

PAT-NO: JP362252426A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62252426 A
TITLE: PRODUCTION OF NYLON 6
PUBN-DATE: November 4, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OKADA, AKANE	
KAWAKADO, MASAYA	
KURAUCHI, NORIO	
UEGAKITO, OSAMI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC	N/A

APPL-NO: JP61095781
APPL-DATE: April 24, 1986

INT-CL (IPC): C08G069/16

ABSTRACT:

PURPOSE: To facilitate the production of nylon 6 of a desired crystalline structure (α or γ -form), by polymerizing a monomer for nylon 6 in the presence of a silicate at a temperature higher than the melting point of the monomer and cooling the product at a specified cooling rate.

CONSTITUTION: 100pts.wt. monomer (A) for nylon 6 (e.g., caprolactam) is polymerized in the presence of 0.001~100pts.wt. silicate (B) (e.g., montmorillonite), desirably, swollen with an organic substance (e.g., 12-aminododecanoic acid hydrochloride) at a temperature higher than the melting point of component A (about 220° C), and the product is cooled at a cooling rate $\leq 4^{\circ}\text{C/min}$ from the melting point or above to 160°C or below to obtain a composite of nylon 6 of an α crystalline structure with the silicate or cooled at a cooling rate $\geq 10^{\circ}\text{C/min}$ to obtain a composite of nylon of a γ crystalline structure. This composite is dissolved in a solvent (e.g., m-cresol), and the silicate is removed to obtain nylon of an α or γ crystalline structure.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁(J P)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭62-252426

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和62年(1987)11月4日

C 08 G 69/16

NRD

7142-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑱ 発明の名称 ナイロン6の製造方法

⑲ 特 願 昭61-95781

⑳ 出 願 昭61(1986)4月24日

㉑ 発 明 者	岡 田 茜	愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内
㉒ 発 明 者	川 角 昌 弥	愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内
㉓ 発 明 者	倉 内 紀 雄	愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内
㉔ 発 明 者	上 垣 外 修 己	愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内
㉕ 出 願 人	株式会社豊田中央研究 所	愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1
㉖ 代 理 人	弁理士 高橋 克彦	外1名

明 細 書

を有するナイロン6を製造する特許請求の範
囲第(1)項記載のナイロン6の製造方法。

1. 発明の名称

ナイロン6の製造方法

2. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、α型あるいはγ型所望の結晶構造
を有するナイロン6を製造する方法に関するもの
である。

〔従来の技術〕

ナイロン6は、バランスの取れた特性の為に
代表的なエンジニアリング・プラスチックとして
の地位を有しており、特に自動車産業での需要は
今後も拡大すると期待される。

ナイロン6は、結晶性ポリマーであり、この為
引張り強度や剛性では優れた特性を示すが、一方
この為、衝撃強度が自動車外板等を使用するには
十分な値を有していない。特に大型部品に適する
迅速なアルカリ触媒重合法で製造されるナイロ
ン6は、他の加水分解重合法等で製造されるナイ
ロン6より、衝撃強度が低いとされている(M. I. コ

2. 特許請求の範囲

(1) ケイ酸塩の存在下においてナイロン6のモノ
マーをその溶融温度以上で重合する重合工
程と、冷却速度を制御して、該ナイロン6を
溶融温度以上から160℃以下まで冷却する
冷却工程とから成ることを特徴とするナイ
ロン6の製造方法。

(2) 上記冷却工程は、ナイロン6を溶融温度以
上から160℃以下まで4℃/分以下の冷却
速度で冷却することによりα型の結晶構造を
有するナイロン6を製造する特許請求の範囲
第(1)項記載のナイロン6の製造方法。

(3) 上記冷却工程は、ナイロン6を溶融温度以
上から160℃以下まで10℃/分以上の冷
却速度で冷却することによりγ型の結晶構造

ーハン編, “ナイロン・プラスチック” (Ny-lon Plastics), P 457, インターサイエンス (Interscience), 1973)。

ナイロン6の衝撃強度の改善は, ナイロン工業分野での中心的課題の1つであり, エラストマーとのブレンドや共重合による改善が試みられている (例えば特公昭41-3809号, 特公昭54-40120号)。しかしながら, これらの方法は必然的にナイロン6の非結晶化あるいは低結晶化をもたらしてしまう。

ナイロン6の結晶構造には, 平面ジグザグの α 型とらせん構造の γ 型とが知られており, α 型ナイロン6は, 高融点と高密度を有し, γ 型ナイロン6は低融点と低密度であり, α 型結晶と非晶質の中間的性質を有する。

従って, 同じナイロン6でもより剛性の必要な部材には α 型が, より衝撃強度の必要な部材には γ 型³⁾使用されることにより, ナイロン6の有用性は更に高まる。そのために α 型あるいは γ 型を作り分けて, ナイロン6を製造することが要望され

ている。

しかし, 従来の方により得られるナイロン6はもっぱら安定型とされる α 型のみであり, γ 型のは α 型をヨウ素処理等の特殊な処理によって作られている (L.E.アレクサンダー, “高分子のX線回折”, 化学同人, 1973)。

そこで, 本発明者らは, 上記の問題を解決すべく, 鋭意検討した結果, 本発明を成すに至ったものである。

〔発明の目的〕

本発明は, α 型あるいは γ 型のいずれか所望の結晶構造のナイロン6を簡単に製造する方法を提供しようとするものである。

〔発明の構成〕

本発明は, ケイ酸塩の存在下においてナイロン6のモノマーをその溶融温度以上で重合する重合工程と, 冷却速度を制御して, 該ナイロン6を溶融温度以上から160℃以下まで冷却する冷却工程とから成ることを特徴とするナイロン6の製造方法である。

以下, 本発明の構成をより詳細に説明する。

本発明において, 重合工程でのケイ酸塩の存在及び冷却工程での冷却速度の制御により α 型または γ 型のいずれか所望の結晶構造のナイロン6を製造することができると考えられる。

ケイ酸塩としては, モンモリロナイト, パーミキュライト, ハロイサイト等が挙げられ, これらのうちの1種または2種以上を使用する。

なお, ケイ酸塩をナイロン6のモノマーに均一に分散させるために予め有機物が膨潤させておくことが好ましい。該有機物は重合を阻害しない限り炭化水素, アミン, カルボン酸, アルコール, ハロゲン化物等いずれでもよいが, ケイ酸塩と陽イオン交換反応によって強固な化学結合を形成するオニウムイオンを分子中に有する化合物が望ましい。該有機物を具体的に列挙するとトリメチルアミン, トリエチルアミン, ヘキシルアミン, シクロヘキシルアミン, ドデシルアミン, エチレンジアミン, ヘキサメチレンジアミン, ヘキサメチレンオトラミン, ポリアリルアミン, ビリジン,

アニリン, ベンジルアミン, ビス(アミノメチル)ベンゼン, アミノフェノール, アラニン, 4-アミノ酪酸, 6-アミノカプロン酸, 12-アミノドデカン酸, 16-アミノヘキサデカン酸等の強酸塩が挙げられるが, これらに限定されるものではない。なお, ここで言う強酸としては, 塩酸, 臭化水素酸, 硫酸, リン酸等が挙げられる。しかして, 上記有機物は1種または2種以上で使用する。

上記ケイ酸塩の添加量 (重合工程における存在量) は, ナイロン6のモノマー100重量部に対して0.001~100重量部の範囲内が望ましい。該添加量が0.001重量部未満では, α 型と γ 型の混合物が生成しやすい。また100重量部を越える場合には, 反応混合物が高粘度となり, 反応速度が低下するおそれがある。更に好ましくは0.01~50重量部の範囲内がよい。

ナイロン6の重合方法としては, 既存の方法, 例えばカプロラクタムの加水分解重合法, カプロラクタムのアルカリ触媒重合法, 6-アミノカプ

ロン酸の脱水重合法等いかなる方法でもよい。

また重合温度は、ナイロン6の溶融温度以上の温度とする。一般的にその溶融温度は220℃程度である。これは、ナイロン6の溶融温度未満では重合反応中に結晶析出が起り、本発明での冷却速度の制御による結晶析出が行えないからである。

また、ナイロン6のモノマーとしては、カプロラクタム、6-アミノカプロン酸等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上で使用する。

なお、重合工程において、実質的に重合反応を阻害しない添加物、例えばガラス繊維、顔料、酸化防止剤等を存在させておいてもよい。

冷却工程において、前記重合したナイロン6を溶融温度以上から160℃以下までに冷却する。この際に冷却速度を制御することによって、α型あるいはγ型のいずれかの結晶構造を有するナイロン6を作り分ける。なお、160℃に達する前に冷却速度の制御を停めると所望の結晶構造のナイロン6が得られない。

で空冷する、(b)反応器の外部から水で冷却する、(c)反応器の外部から液体窒素で冷却する、あるいは(d)溶融状態にあるナイロン6を水中に注入する方法等がある。また、冷却プロセスを正確にプログラムして急冷してもよい。

本発明により得られるナイロン6はケイ酸塩の添加量等によりナイロン6とケイ酸塩との複合物として得られることがある。この複合物は、本発明者らが先に提案した(特願昭60-217396号)より分子レベルでナイロン6とケイ酸塩とが複合し、機械的強度及び耐熱性に優れたものである。また、複合物よりケイ酸塩のみを除去するには、メークレゾール、ギ酸、メークレゾール/クロロホルム等の溶剤によってナイロン6を溶解させることにより容易に行なうことができる。

(発明の効果)

本発明によれば、α型あるいはγ型のいずれか所望の結晶構造を有するナイロン6を簡単に製造することができる。この本発明の効果が得られ

上記冷却速度の制御は、α型のナイロン6を製造する場合には4℃/分以下の冷却速度とし、またγ型のナイロン6を製造する場合には10℃/分以上の冷却速度とすることにより行なう。

すなわち、4℃/分以下の緩やかな冷却の場合には90%以上がα型のナイロン6が形成される。なお、この場合の冷却速度の下限としては0.1℃/分とするのが望ましい。0.1℃/分より遅い場合には冷却に24時間以上かかり経済的メリットが少ない。この冷却方法としては、ナイロン6を重合した反応器を重合後、オイルバス中に浸漬し、オイルの自然放熱に任せる方法等がある。また、冷却プロセスを正確にプログラムして徐冷してもよい。

また、10℃/分以上の急激な冷却の場合には90%以上がγ型のナイロン6が形成される。なお、この場合の冷却速度の上限としては、900℃/分とするのが実用的で望ましい。この冷却方法としては、ナイロン6を重合した反応器を重合後、オイルバス等の加熱装置から出して、(A)室温

るメカニズムは明確ではないが、本発明の重合工程におけるケイ酸塩の存在及び冷却工程における冷却速度の制御によるものと考えられる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

100gのモンモリロナイト(クニミネ工業株式会社製、商品名「クニビアF」)を10gの水に分散し、これに51.2gの12-アミノドデカン酸と24mgの濃塩酸を加え、5分間攪拌した後、濾過した。更に、これを十分洗浄した後、真空乾燥した。これにより12-アミノドデカン酸の塩酸塩で膨潤したモンモリロナイト(12-Mと略記する。)を調製した。

次に攪拌機付きの反応器に100gのカプロラクタムと0.2gの上記12-Mを入れ、オイルバス中で100℃で攪拌すると粘性の高い均一分散液が得られた。これに2.4gの水酸化ナトリウムを加え、続いてオイルバス中で250℃に昇温した後、1.37gのN-アセチルカプロラクタムを

特開昭62-252426 (4)

加え、加熱を30分間続けた。その後、反応器をオイルバスから出し、氷水にて外部より冷却した。冷却速度は100℃まで40~20℃/分とした。

得られたナイロン6を粉碎し、~~CoKa~~線を用いたX線回折法で面間隔dを測定したところ、4.2Åにγ型と帰属されるピークがあるが、α型とされる4.4Å及び3.8Åのピークは全く見られず、実質的にγ型であった。

実施例2

実施例1と同様にして重合工程を行ない、ナイロン6を重合し、加熱を停止した後も反応器をオイルバス中で徐冷した。この徐冷は、100℃まで2.8~0.5℃/分の冷却速度とした。

得られたナイロン6について、実施例1と同様にして面間隔dを測定したところ、4.4Åと3.8Åのピークは得られたが、4.2Åのピークは見られず、実質的にα型であった。

比較例1

プログラム温度コントローラーを接続したマシントルビータを用いて反応器を加熱した以外は、

ナイロン6を製造できることが分る。

表

	12-M (重量部)	冷却速度 (℃/分)	結晶構造 (型)
実施例 1	0.2	40~20	γ
" 2	0.2	2.8~0.5	α
比較例 1	0.2	5.0	α+γ
" 2	0	40~20	α

特許出願人

株式会社 豊田中央研究所

代理人

井理士 高橋 祥 義

(外2名)

実施例1と同様にして重合工程を行なった。次に5℃/分の冷却速度で100℃まで冷却した。

得られたナイロン6について、実施例1と同様にして面間隔dを測定したところ、4.4Å、4.2Å及び3.8Åのピークが等強度で観測された。各々の結晶型のピーク面積の比より算出して、このナイロン6にはα型とγ型とが60:40で混在していることが明らかになった。

比較例2

実施例1における12-Mは用いないで、他は実施例1と同様にしてナイロン6の重合工程、冷却工程を行ない、その面間隔dの測定を行なった。

その結果、4.4Åと3.8Åのピークは得られず、4.2Åのピークは得られ、ナイロン6は実質的にα型であった。

なお、上記実施例1、2及び比較例1、2の測定結果を表に示す。

表より明らかなごとく、本実施例により、α型またはγ型のいずれか所望の結晶構造を有するナ